



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 198 07 561 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁶:
C 08 F 236/04
C 08 F 220/42
C 08 F 220/54
C 08 F 222/38
D 06 M 15/227
D 06 M 15/248
D 06 M 15/31
D 06 M 15/285

②1 Aktenzeichen: 198 07 561.8
②2 Anmeldetag: 23. 2. 98
④3 Offenlegungstag: 27. 8. 98

DE 198 07 561 A 1

⑥6 Innere Priorität:
197 07 194. 5 24. 02. 97

⑦1 Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦4 Vertreter:
Kinzebach und Kollegen, 81679 München

⑦2 Erfinder:
Claasen, Peter, 67063 Ludwigshafen, DE;
Schumacher, Gerhard, Dr., 69117 Heidelberg, DE;
Hummerich, Rainer, Dr., 67551 Worms, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤4 Verwendung von α,β -ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren zur Absenkung des Restmonomergehaltes
- ⑤7 Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung α,β -ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren zur Absenkung des Restmonomergehaltes bei der radikalischen wäßrigen Emulsionspolymerisation.
Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von wäßrigen Polymerisatdispersionen auf der Basis konjugierter Diene und ethylenisch ungesättigter Nitrile mit geringem Gehalt an Restmonomeren durch radikalische Emulsionspolymerisation, die dadurch erhältlichen Polymerisate sowie deren Verwendung zur Imprägnierung von Leder, Textilien und Vliesstoffen.

DE 198 07 561 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von α,β -ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren zur Restmonomerenabsenkung bei der radikalischen, wäßrigen Emulsionspolymerisation von Monomermischungen, die im wesentlichen C_4 - C_8 -Diene und Nitrile α,β -ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren enthalten. Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von Polymerisatdispersionen mit einem geringen Gehalt an Restmonomeren, die durch das Verfahren erhältlichen Polymerisatdispersionen sowie die Verwendung der erfindungsgemäßen Polymerisatdispersionen zur Imprägnierung von Textilien, Leder oder Vliesstoffen.

Wäßrige Dispersionen auf der Basis von Butadien und Acrylnitril sind beispielsweise aus der DE-A 39 05 010 bekannt. Derartige Dispersionen enthalten zur Modifizierung ihrer anwendungstechnischen Eigenschaften vorzugsweise Amide und/oder N-Methylolamide ethylenisch ungesättigter C_3 - C_6 -Mono- oder C_4 - C_6 -Dicarbonsäuren einpolymerisiert.

Die bekannten Herstellungsverfahren für Polymerisatdispersionen auf Dien/Nitril-Basis führen nachteiligerweise zu Dispersionen mit einem hohen Gehalt an Restmonomeren von ≥ 3000 – 10000 ppm, der insbesondere auf nicht einpolymerisierte Amide bzw. N-Methylolamide der oben genannten Mono- bzw. Dicarbonsäuren zurückzuführen ist. Dies ist besonders nachteilig, wenn derartige Polymerisatdispersionen zum Imprägnieren von Kleidungsstücken, Schuhen oder sonstigen Gegenständen, die mit der menschlichen Haut in Berührung kommen, verwendet werden. Viele in polymerisierter Form geruchslose und für den Menschen unschädliche Substanzen sind als Monomere unangenehm riechend und/oder toxikologisch oder allergologisch nicht unbedenklich. Insbesondere Methacrylamid und N-Methylolmethacrylamid stehen im Verdacht, karzinogen zu wirken.

Übliche Verfahren zur Verringerung des Restmonomergehalts sind für wäßrige Dispersionen von Copolymerisaten auf Dien-Nitril-Basis nicht oder nur unzureichend geeignet. Das gängige Wasserdampfstrippen ist z. B. nicht zur Entfernung von Acrylamid, Methacrylamid, N-Methylolacrylamid und N-Methylolmethacrylamid geeignet, da diese Monomere mit Wasserdampf nicht ausreichend flüchtig sind. Außerdem verbietet sich eine chemische Desodorierung, da zum einen aufgrund des Gehaltes an ethylenischen Doppelbindungen die dispergierten Polymerisate in unerwünschtem Maße vernetzen und sich zum anderen die Dispersionen aufgrund der Zyklisierung benachbarter Nitrilgruppen gelb verfärben.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von wäßrigen Polymerisatdispersionen auf der Basis von konjugierten Dienen und ethylenisch ungesättigten Nitrilen mit geringem Gehalt an Restmonomeren bereitzustellen. Der Gehalt an Restmonomeren sollte insbesondere deutlich unter 3000 ppm liegen.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß der Gehalt an Restmonomeren in derartigen Polymerisatdispersionen stark reduziert werden kann, wenn man dem Reaktionsgemisch vor oder während der Polymerisation oder vor einer gegebenenfalls durchzuführenden Nachpolymerisation wenigstens eine α,β -ethylenisch ungesättigte Carbonsäure zusetzt.

Die vorliegende Erfindung betrifft somit die Verwendung von α,β -ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren zur Absenkung des Gehalts an Restmonomeren bei der radikalischen wäßrigen Emulsionspolymerisation von Monomermischungen, die

- a) mindestens ein C_4 - C_8 -Dien,
- b) mindestens ein Nitril α,β -ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren,
- c) mindestens ein Amid und/oder N-Methylolamid einer α,β -ethylenisch ungesättigten C_3 - C_6 -Mono- oder C_4 - C_6 -Dicarbonsäure und
- d) gegebenenfalls mindestens ein Monomer, das ausgewählt ist unter vinylaromatischen Verbindungen, Estern α,β -ethylenisch ungesättigter C_3 - C_6 -Mono- oder C_4 - C_6 -Dicarbonsäuren mit C_1 - C_{12} -Alkanolen und Estern von Vinylalkohol mit C_1 - C_{20} -Monocarbonsäuren, enthalten.

Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung wäßriger Polymerisatdispersionen mit geringem Gehalt an Restmonomeren durch radikalische, wäßrige Emulsionspolymerisation der oben bezeichneten Monomermischungen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man vor oder während der Polymerisation oder vor einer gegebenenfalls durchzuführenden Nachpolymerisation $0,05$ bis $2,5$ Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere a) bis d), wenigstens einer α,β -ethylenisch ungesättigten Carbonsäure zusetzt.

Unter α,β -ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren sind vorzugsweise C_3 - C_6 -Mono- und/oder C_4 - C_6 -Dicarbonsäuren zu verstehen.

Die Carbonsäure wird vorzugsweise in einer Menge von etwa $0,1$ bis 2 Gew.-%, insbesondere etwa $0,2$ bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere a) bis d), verwendet.

Vorzugsweise setzt man die Diene a) in einer Menge von etwa 60 – 80 Gew.-%, die Nitrile b) in einer Menge von etwa 10 bis $39,5$ Gew.-%, die Monomere c) in einer Menge von etwa $0,5$ bis 10 Gew.-% und die Monomere d) in einer Menge von ≤ 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere a) bis d), ein.

Geeignete Diene a) sind insbesondere Butadien, Chloropren und/oder Isopren. Geeignete Nitrile b) sind insbesondere Acrylnitril und/oder Methacrylnitril.

Besonders bevorzugte Monomere c) sind Acrylamid, Methacrylamid, N-Methylolacrylamid und/oder N-Methylolmethacrylamid.

Als Monomere d) werden bevorzugt vinylaromatische Verbindungen, insbesondere Styrol, Ester α,β -ethylenisch ungesättigter C_3 - C_6 -Mono- oder C_4 - C_6 -Dicarbonsäuren mit Alkanolen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, insbesondere mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen und ganz besonders bevorzugt mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen verwendet. Beispiele für derartige Alkohole umfassen Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, 2-Butanol, Isobutanol, tert.-Butanol, n-Pentanol, n-Hexanol, 2-Ethylhexanol. Bevorzugt werden hierbei die Ester der Acrylsäure und/oder der Methacrylsäure, wie Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, n-Propyl(meth)acrylat, Isopropyl(meth)acrylat, n-Butyl(meth)acrylat, t-Butyl(meth)acrylat und 2-Ethylhexyl(meth)acrylat. Einsetzbar sind ferner Ester von Vinylalkohol mit Monocarbonsäuren mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinyl-n-butytrat, Vinylaurat und

Vinylstearat.

Bevorzugte α,β -ethylenisch ungesättigte C_3 - C_6 -Mono- oder C_4 - C_6 -Dicarbonsäuren sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure oder Itaconsäure. Besonders bevorzugt wird Methacrylsäure und insbesondere Acrylsäure für die Restmonomerenabsenkung verwendet.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens setzt man dem Reaktionsgemisch die α,β -ethylenisch ungesättigte Carbonsäure unmittelbar vor der Nachpolymerisation zu.

Als radikalische Polymerisationsinitiatoren kommen für das erfindungsgemäße Verfahren alle diejenigen in Betracht, die in der Lage sind, eine radikalische wäßrige Emulsionspolymerisation auszulösen. Es kann sich dabei sowohl um organische Peroxide wie t-Butylhydroperoxid oder um anorganische Peroxide, wie Wasserstoffperoxid, Salze der Peroxomonoo- und/oder Peroxodischwefelsäure, insbesondere die Ammonium- und/oder Alkalimetallperoxidisulfate (Persulfate), als auch um Azoverbindungen handeln, wobei die Persulfate besonders bevorzugt sind. Bevorzugt sind auch kombinierte Systeme, die aus wenigstens einem organischen Reduktionsmittel und wenigstens einem Peroxid und/oder Hydroperoxid zusammengesetzt sind, z. B. tert.-Butylhydroperoxid und das Natriummethylsulfat der Hydroxymethansulfinsäure oder Wasserstoffperoxid und Ascorbinsäure (als elektrolytfreies Redoxinitiatorsystem), und kombinierte Systeme, die darüber hinaus eine geringe Menge einer im Polymerisationsmedium löslichen Metallverbindung, deren metallische Komponente in mehreren Wertigkeitsstufen auftreten kann, enthalten, z. B. Ascorbinsäure/Eisen(II)sulfat/Wasserstoffperoxid, wobei anstelle von Ascorbinsäure auch häufig das Natriummethylsulfat der Hydroxymethansulfinsäure, Natriumsulfid, Natriumhydrogensulfid oder Natriumbisulfid und anstelle von Wasserstoffperoxid auch tert.-Butylhydroperoxid, Alkalimetallperoxidsulfate und/oder Ammoniumperoxidisulfat eingesetzt werden können. Anstelle eines wasserlöslichen Eisen(II)-Salzes kann auch eine Kombination aus wasserlöslichen Fe/V-Salzen eingesetzt werden.

Die genannten Polymerisationsinitiatoren werden in üblichen Mengen eingesetzt, z. B. in Mengen von 0,01 bis 5, vorzugsweise 0,1 bis 2,0 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomere.

Das radikalische Initiatorsystem kann sowohl vollständig im Polymerisationsgefäß vorgelegt, als auch nach Maßgabe seines Verbrauchs im Verlauf der radikalischen wäßrigen Emulsionspolymerisation kontinuierlich oder stufenweise der Polymerisationsreaktion zugeführt werden. Im einzelnen hängt dies in bekannter Weise sowohl von der chemischen Natur des Initiatorsystems als auch von der Polymerisationstemperatur ab. Vorzugsweise wird das Initiatorsystem nach Maßgabe des Verbrauchs der Polymerisationszone zugeführt.

Gegebenenfalls kann die Monomermischung in Gegenwart von üblichen Polymerisationsreglern, wie Mercaptanen, z. B. tert.-Dodecylmercaptan, polymerisiert werden. Diese werden dann in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Mischung, verwendet.

Hinsichtlich der verwendbaren Emulgatoren bestehen keine besonderen Einschränkungen. Bevorzugt sind neutrale Emulgatoren wie ethoxylierte Mono-, Di- und Tri-Alkylphenole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C_4 bis C_9) oder ethoxylierte Fettalkohole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest C_8 bis C_{36}) und/oder anionische Emulgatoren wie die Alkali- und Ammoniumsalze von Alkylsulfaten (Alkylrest: C_8 bis C_{25}), von Schwefelsäurehalbestern ethoxylierter Alkohole (EO-Grad: 4 bis 30, Alkylrest: C_8 bis C_{25}) und ethoxylierter Alkylphenole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C_4 bis C_{10}), von Alkylsulfonsäuren (Alkylrest: C_8 bis C_{22}) und von Alkylarylsulfonsäuren (Alkylrest: C_9 bis C_{18}). Als anionische Emulgatoren kommen weiterhin Alkali- oder Ammoniumsalze von Mono- oder Di- C_4 - C_{24} -alkylderivaten des Bis(phenolsulfonsäure)ethers in Frage, z. B. technische Gemische, die 50 bis 80% des monoalkylierten Produkts enthalten. Derartige Emulgatoren sind aus der US-A 4269749 bekannt, die technischen Gemische sind beispielsweise unter der Bezeichnung Dowfax® 2A1 (Dow Chemical) im Handel erhältlich. Besonders bevorzugt sind die Alkalimetall- und/oder Ammoniumsalze, insbesondere die Natriumsalze von Alkylarylsulfonsäuren und/oder Alkylsulfonsäuren, z. B. Natriumlaurylsulfonat, das beispielsweise als Texapon® NSO von der Firma Henkel vertrieben wird. Weitere geeignete Emulgatoren finden sich in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme Verlag, Stuttgart, 1961, Seiten 192 bis 208. Anstelle von oder im Gemisch mit Emulgatoren können aber auch konventionelle Schutzkolloide wie Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon oder amphiphile Blockpolymere mit kurzen hydrophoben Blöcken zur Co-Stabilisierung eingesetzt werden. In der Regel wird die verwendete Menge an Emulgatoren, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren, 3 bzw. 2 Gew.-% nicht überschreiten.

Die radikalische Polymerisationsreaktion kann in Gesamtansatzvorlage (Batch-Verfahren) durchgeführt werden, vorzugsweise wird jedoch, insbesondere im technischen Maßstab, nach dem Zulaufverfahren gearbeitet. Hierbei wird die überwiegende Menge (in der Regel 50 bis 100 Gew.-%) der zu polymerisierenden Monomeren dem Polymerisationsgefäß gemäß dem Fortschreiten der Polymerisation der bereits im Polymerisationsgefäß befindlichen Monomeren zugeetzt.

Vorzugsweise wird die Polymerisationsreaktion in Gegenwart einer wäßrigen Polymerisatdispersion als Polymersaat (Saat-Latex) durchgeführt. Derartige Verfahren sind dem Fachmann grundsätzlich bekannt und beispielsweise in der DE-A 42 13 967, DE-A 42 13 968, EP-A 567811, EP-A 567812 oder EP-A 567819 beschrieben, auf die hiernit in vollem Umfang Bezug genommen wird. Grundsätzlich kann die Saat je nach gewünschter Eigenschaft vorgelegt oder während der Polymerisation kontinuierlich oder stufenweise zugegeben werden.

Vorzugsweise erfolgt die Polymerisation mit vorgelegter Saat. Die Menge an Saatpolymer liegt vorzugsweise im Bereich von 0,05 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 2 Gew.-% und insbesondere 0,2 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die Monomere a) bis d). Vorzugsweise weisen die Polymerisateilchen des verwendeten Saatlates gewichtsmittlere Teilchendurchmesser im Bereich von 10 bis 100 nm, vorzugsweise 20 bis 60 nm und insbesondere etwa 30 nm auf. Vorzugsweise wird eine Polystyrolsaat verwendet.

Die Polymerisationsreaktion wird vorzugsweise unter Druck durchgeführt. Die Polymerisationsdauer kann in einem weiten Bereich variieren. Sie liegt im allgemeinen etwa bei 3 bis 15 Stunden, insbesondere bei etwa 6 bis 10 Stunden. Auch die Polymerisationstemperatur ist in einem weiten Bereich variabel. Sie beträgt, je nach verwendetem Initiator, etwa 30 bis 80°C, insbesondere etwa 50 bis 70°C, vorzugsweise etwa 60°C.

Einen weiteren Gegenstand der vorliegenden Erfindung stellen wäßrige Polymerisatdispersionen dar, die durch das erfindungsgemäße Verfahren erhältlich sind. Diese Polymerisatdispersionen zeichnen sich durch einen außerordentlich ge-

ringen Gehalt an Restmonomeren aus. Vorzugsweise liegt der Gehalt an Restmonomeren unterhalb 500 ppm, insbesondere unterhalb 250 ppm und ganz besonders bevorzugt unterhalb 200 ppm.

Die erfindungsgemäßen Dispersionen führen zu weichen Polymerisaten, die auch wasch- und reinigungsbeständig sind. Sie eignen sich somit zum Imprägnieren von Textilien, Leder oder Vliesstoffen, insbesondere von Vliesstoffen, die in Textilien eingearbeitet werden.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung, ohne sie jedoch darauf einzuschränken:

I. Bestimmung des Restmonomergehalts

Die Bestimmung des Restmonomergehalts erfolgte mittels HPLC an Lichrosorb®-C18-Chromatographiersäulen (Fa. Merck).

Die Lichtdurchlässigkeit (LD-Wert) wurde an einer 0.01 gew.-%igen Probe der jeweiligen Dispersion (verdünnt mit VE-Wasser) bei einer Schichtdicke von 2.5 cm mit weißem Licht in einem handelsüblichen Photometer bestimmt. Der LD-Wert wird relativ gegen Wasser, dem ein LD-Wert von 100% zugeordnet wird, bestimmt.

Die Oberflächenspannung wurde mit einem handelsüblichen Ring-Tensionmeter bei 20°C und 1 atm bestimmt.

Die Glasübergangstemperatur wurde mittels eines konventionellen DSC-Gerätes DSC midpoint nach ASTM D 3418-82) bestimmt.

II. Herstellung der Polymerisatdispersionen (Vergleichsbeispiel, Beispiel 1 bis 4)

Vergleichsbeispiel (Stand der Technik)

Herstellung einer Butadien/Acrylnitril-Dispersion ohne Zusatz einer α,β -ethylenisch ungesättigten Carbonsäure.

Vorlage:	% 2)	17400 g VE-Wasser
	0,50	840 g 34%ige ¹⁾ Polystyrolsaat
	0,66	380 g Natriumpersulfat
	2,00	2090 g Zul. 1
Zulauf 1:	1,60	19600 g VE-Wasser
	0,50	3260 g Texapon NSO, 28%ig ¹⁾
	0,90	9500 g Natriumpyrophosphat, 3%ig ¹⁾
	70,10	510 g tert.-Dodecylmercaptan
	25,40	39950 g Butadien
	3,00	14480 g Acrylnitril
	1,50	11400 g N-Methylolmethacrylamid, 15%ig ¹⁾
Zulauf 2:		5700 g Methacrylamid, 15%ig ¹⁾
Zulauf 3:		900 g VE-Wasser
		110 g Natriumpersulfat
Zulauf 4:		320 g Ammoniak, 25%ig ¹⁾
Zulauf 5:		500 g VE-Wasser
		410 g Texapon NSO, 28%ig ¹⁾

VE-Wasser = vollentsalztes Wasser

1) Angegeben ist die eingesetzte Menge einer X gew.-%igen wässrigen Lösung

2) Bezogen auf die Gesamtmenge von Butadien, Acrylnitril, N-Methylolacrylamid und Methacrylamid.

Alle Gefäße wurden ohne Butadien 3mal mit Stickstoff abgepreßt und evakuiert.

In einem Druckgefäß wurden VE-Wasser, 2% von Zulauf 1 und Polystyrolsaat in den angegebenen Mengen (siehe Tab. 1) vorgelegt und auf 62°C erwärmt. Hierzu gab man das Natriumpersulfat und polymerisierte 15 min. Anschließend wurde der Rest von Zulauf 1 innerhalb 8 Stunden bei 62°C zugefahren. Als nächstes wurde der Zulauf 2 zugefahren und 6 Stunden nachpolymerisiert. Danach wurde der Zulauf 3 zugegeben. Anschließend wurde der Reaktionsansatz 4 Stunden bei 65°C (Außentemperatur) und leicht vermindertem Druck (>700 mbar) gehalten. Schließlich wurde Zulauf 4 zugegeben, 15 Minuten eingerührt und gekühlt. Die Polymerisatdispersion wurde über einen Filter abgelassen.

Die erhaltene Dispersion wies einen Feststoffgehalt von 47.6 Gew.-%, einen pH-Wert von 6.7 und eine Oberflächenspannung von 39.2 mN/m auf. Die Lichtdurchlässigkeit einer 0.01 gew.-%igen Probe (d = 2.5 cm) lag bei 65%. Die Glasübergangstemperatur des Polymerisats betrug -35°C.

Der Gehalt an den Restmonomeren Methacrylamid und N-Methylolmethacrylamid betrug 3000 bzw. 4500 ppm.

Beispiel 1

Herstellung einer wäßrigen Butadien/Acrylnitril-Polymerisatdispersion, wobei während der gesamten Zulaufzeit Acrylsäure mitgeführt wurde.

Vorlage:	17 400 g VE-Wasser	5
	840 g 34%ige ¹⁾ Polystyrolsaa	
	380 g Natriumpersulfat	
	2 090 g Zul. 1	
Zulauf 1:	19 600 g VE-Wasser	10
	3 260 g Texapon NSO, 28%ig ¹⁾	
	9 500 g Natriumpyrophosphat, 3%ig ¹⁾	
	510 g tert.-Dodecylmercaptan	
	39 670 g Butadien	
	14 480 g Acrylnitril	
	11 400 g N-Methylolmethacrylamid, 15%ig ¹⁾	15
	5 700 g Methacrylamid, 15%ig ¹⁾	
	290 g Acrylsäure	
Zulauf 2:	900 g VE-Wasser	
	110 g Natriumpersulfat	
Zulauf 3:	320 g Ammoniak, 25%ig ¹⁾	20
Zulauf 4:	500 g VE-Wasser	
	410 g Texapon NSO, 28%ig ¹⁾	

¹⁾ wäßrige Lösung; Gew.-% 25

Die Fahrweise war mit der für das Vergleichsbeispiel angegebenen identisch.

Die erhaltene Dispersion wies einen Feststoffgehalt von 46,9 Gew.-% und einen pH-Wert von 6,3 auf. Die Lichtdurchlässigkeit einer 0,01 gew.-%igen Probe (d = 2,5 cm) lag bei 59%. Die Oberflächenspannung betrug 34,8 mN/n. Die Glasübergangstemperatur des Polymerisats lag bei -35°C.

Die erhaltene Polymerisatdispersion wies einen Gehalt an den Restmonomeren Methacrylamid und N-Methylolmethacrylamid von nur noch 100 bzw. 80 ppm auf.

Beispiel 2

Herstellung einer wäßrigen Butadien/Acrylnitril-Polymerisatdispersion, wobei erst zu Beginn der Nachpolymerisation Acrylsäure zugegeben wurde.

Vorlage:	17 400 g VE-Wasser	
	840 g 34%ige ¹⁾ Polystyrolsaa	40
	380 g Natriumpersulfat	
	2 090 g Zul. 1	
Zulauf 1:	19 600 g VE-Wasser	
	3 260 g Texapon NSO, 28%ig ¹⁾	
	9 500 g Natriumpyrophosphat, 3%ig ¹⁾	45
	510 g tert.-Dodecylmercaptan	
	39 670 g Butadien	
	14 480 g Acrylnitril	
	11 400 g n-Methylolmethacrylamid, 15%ig ¹⁾	
	5 700 g Methacrylamid, 15%ig ¹⁾	50
Zulauf 2:	900 g VE-Wasser	
	110 g Natriumpersulfat	
Zulauf 3:	320 g Ammoniak, 25%ig ¹⁾	
Zulauf 4:	500 g VE-Wasser	
	410 g Texapon NSO, 28%ig ¹⁾	
Acrylsäurelösung	500 g VE-Wasser	55
	20 g Texapon NSO, 28%ig ¹⁾	
	290 g Acrylsäure	

¹⁾ wäßrige Lösung; Gew.-% 60

Die Fahrweise war mit der im Vergleichsbeispiel angegebenen identisch, abgesehen davon, daß die Acrylsäurelösung vor dem Zufahren des Zulaufs 2 unter Druck zugegeben wurde.

Die erhaltene Dispersion wies einen Feststoffgehalt von 46,4 Gew.-%, einen pH-Wert von 5,5 und eine Oberflächenspannung von 36,2 mN/m auf. Die Lichtdurchlässigkeit einer 0,01 gew.-%igen Probe (d = 2,5 cm) lag bei 60%. Die Glasübergangstemperatur des Polymerisats betrug -34°C.

In der erhaltenen Polymerdispersion betrug der Gehalt an den Restmonomeren Methacrylamid und N-Methylolmethacrylamid nur noch 50 bzw. 100 ppm.

Beispiel 3

Man stellte eine wäßrige Polymerisatdispersion analog Beispiel 1 mit geänderter Monomierzusammensetzung her. Vorlage und Zuläufe 2 bis 4 entsprechen denen aus Beispiel 1.

Zulauf 1:
 19 600 g VE-Wasser
 3 260 g Texapon® NSO, 28%ig¹⁾
 9 500 g Natriumpyrophosphat, 3%ig¹⁾
 510 g tert.-Dodecylmercaptan
 42 750 g Butadien
 11 400 g Acrylnitril
 11 400 g n-Methylolmethacrylamid, 15%ig¹⁾
 5 700 g Methacrylamid, 15%ig¹⁾
 290 g Acrylsäure

¹⁾ wäßrige Lösungen; Gew.-%

Die erhaltene Dispersion wies einen Feststoffgehalt von 47,0 Gew.-%, einen pH-Wert von 6,2 und eine Oberflächenspannung von 37,7 mN/m auf. Die Lichtdurchlässigkeit einer 0,01 gew.-%igen Probe (d = 2,5 cm) lag bei 64%. Die Glasübergangstemperatur des Polymerisats lag bei -39°C.

Der Restmonomergehalt der Dispersion betrug 80 ppm für Methacrylamid und 70 ppm für Methacrylamid.

Beispiel 4

Man stellte eine wäßrige Polymerisatdispersion analog Beispiel 1 mit geänderter Monomierzusammensetzung her. Vorlage und Zuläufe 2 bis 4 entsprechen denen aus Beispiel 1.

Zulauf 1:
 19 600 g VE-Wasser
 3 260 g Texapon® NSO, 28%ig¹⁾
 9 500 g Natriumpyrophosphat, 3%ig¹⁾
 510 g tert.-Dodecylmercaptan
 39 670 g Butadien
 15 335 g Acrylnitril
 11 400 g n-Methylolmethacrylamid, 15%ig¹⁾
 290 g Acrylsäure

¹⁾ wäßrige Lösungen; Gew.-%

Die erhaltene Dispersion wies einen Feststoffgehalt von 46,5 Gew.-%, einen pH-Wert von 5,9 und eine Oberflächenspannung von 38,7 mN/m auf. Die Lichtdurchlässigkeit einer 0,01 gew.-%igen Probe (d = 2,5 cm) lag bei 64%. Die Glasübergangstemperatur des Polymerisats betrug -34 °C.

Der Restmonomergehalt der Dispersion betrug 60 ppm für N-Methylolmethacrylamid.

Patentansprüche

1. Verwendung von α,β -ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren zur Absenkung des Gehalts an Restmonomeren bei der radikalischen, wäßrigen Emulsionspolymerisation von Monomermischungen, die

a) mindestens ein C_4 - C_8 -Dien,

b) mindestens ein Nitril α,β -ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren,

c) mindestens ein Amid und/oder N-Methylolamid einer α,β -ethylenisch ungesättigten C_3 - C_6 -Mono- oder C_4 - C_6 -Dicarbonsäure und

d) gegebenenfalls ein oder mehrere Monomere, die ausgewählt sind unter vinylaromatischen Verbindungen, Estern α,β -ethylenisch ungesättigter C_3 - C_6 -Mono- oder C_4 - C_6 -Dicarbonsäuren mit C_1 - C_{12} -Alkanolen und Estern von Vinylalkohol mit C_1 - C_{20} -Monocarbonsäuren, enthalten.

2. Verfahren zur Herstellung von wäßrigen Polymerisatdispersionen mit geringem Gehalt an Restmonomeren durch radikalische, wäßrige Emulsionspolymerisation der in Anspruch 1 bezeichneten Monomere, dadurch gekennzeichnet, daß man vor oder während der Polymerisation oder vor einer gegebenenfalls durchzuführenden Nachpolymerisation 0,05 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere a) bis d), wenigstens einer α,β -ethylenisch ungesättigten Carbonsäure zusetzt.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Diene a) in einer Menge von etwa 60 bis 80 Gew.-%, die Nitrile b) in einer Menge von etwa 10 bis 39,5 Gew.-%, die Monomere c) in einer Menge von etwa 0,5 bis 10 Gew.-% und die Monomere d) in einer Menge von bis zu 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere a) bis d), einsetzt.

4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Diene a) Butadien, Chloropren und/oder Isopren einsetzt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als Nitrile b) Acrylnitril und/oder Methacrylnitril einsetzt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als Monomere c) Acrylamid,

Methacrylamid, N-Methylolacrylamid und/oder N-Methylolmethacrylamid einsetzt.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man als α,β -ethylenisch ungesättigte Carbonsäure eine C_3 - C_6 -Mono- und/oder C_4 - C_6 -Dicarbonsäure, ausgewählt unter Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure oder Itaconsäure verwendet.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die α,β -ethylenisch ungesättigte Carbonsäure in einer Menge von etwa 0,1 bis 2 Gew.-%, insbesondere etwa 0,2 bis 1 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere a) bis d), verwendet. 5

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die α,β -ethylenisch ungesättigte Carbonsäure unmittelbar vor der Nachpolymerisation zusetzt.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man als Polymerisationsinitiator ein Persulfat einsetzt. 10

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymerisation in Gegenwart eines anionischen und/oder nichtionischen Emulgators durchführt.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymerisation in Gegenwart einer Saat-Dispersion (Saatlater) durchführt. 15

13. Wäßrige Polymerisatdispersion, erhältlich durch ein Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 12.

14. Verwendung der Polymerisatdispersion nach Anspruch 13 zum Imprägnieren von Textilien, Leder oder Vliesstoffen, insbesondere von Vliesstoffen, die in Textilien eingearbeitet werden.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -